

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-173204

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

C08F 2/18
C08F 2/18
C08F 2/44
C08F214/18

(21)Application number : 06-059487

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 29.03.1994

(72)Inventor : HAYASHI KENICHI
HASHIMURA KENZO
KASAHARA MICHIO
IKEDA KOYO

(30)Priority

Priority number : 05 93907 Priority date : 30.03.1993 Priority country : JP
05266845 26.10.1993

JP

(54) PREPARATION OF FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain a fluorine-containing elastomer having a good heat resistance, oil resistance, drug resistance, etc., by safely and efficiently carrying out polymerization reaction without using as a solvent any fluorocarbon solvent which destroys the ozone layer.

CONSTITUTION: When preparing a fluorine-containing elastomer comprising a vinylidene fluoride unit and at least one other fluorine-containing monomer unit which is copolymerizable with this through suspension polymerization, a monomer is dispersed in an aqueous medium containing, against 100 pts.wt. aqueous medium, from 0.001 to 3 pts.wt. suspension stabilizer. Against 100 pts.wt. this aqueous medium, from 0.001 to 5 pts.wt. oil-soluble organic peroxide is diluted with a halogen-free water-soluble hydrocarbon solvent of the formula: R1-OH, R2-COO-R1 or R1-CO-R3 (wherein R1 and R3 are each a methyl group or a tert-butyl group; and R2 is a hydrogen atom, a methyl group or a tert-butyl group) to a concentration of from 0.1 to 75 wt.% to prepare a polymerization initiator solution, which is used in suspension polymerization carried out at from 45 to 70°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173204

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/18	MB F			
	Z A B			
2/44	M C R			
214/18				

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平6-59487

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(31) 優先権主張番号 特願平5-93907

(32) 優先日 平5(1993)3月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-266845

(32) 優先日 平5(1993)10月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニーE. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANYアメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72) 発明者 林 憲一

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素エラストマーの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 フッ化ビニリデン単位とこれと共重合可能な少なくとも1種類の他の含フッ素モノマー単位から成る含フッ素エラストマーを懸濁重合法で製造するに際し、水性媒体100重量部に対し0.001~3重量部の懸濁安定剤を含有する水性媒体中に、上記モノマーを分散させ、該水性媒体100重量部に対し0.001~5重量部の油溶性有機過酸化物を、式

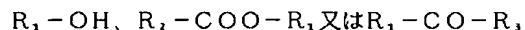
$$R_1-OH, R_1-COO-R_2 \text{ 又は } R_1-CO-R_2$$

(R_1 及び R_2 はメチル基又はtert-ブチル基、 R_2 は水素原子、メチル基又はtert-ブチル基)のハロゲン原子を含まない水溶性炭化水素溶剤で、0.1~75重量%の濃度に希釈した重合開始剤溶液を用い、懸濁重合を45~70℃の温度で行う。

【効果】 溶剤としてオゾン層を破壊するフロン系溶剤を一切使用せずに安全に効率良く重合反応を行え、耐熱性、耐油性、耐薬品性などに優れ、また圧縮永久歪みが小さく、金型離型性が良く、金型汚れが少ない含フッ素エラストマーが容易に得られ、未反応モノマーや溶剤を容易に回収しうる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ化ビニリデン単位とこれと共重合可能な少なくとも 1 種類の他の含フッ素モノマー単位から成る含フッ素エラストマーを懸濁重合法で製造するに際し、(1) 水性媒体 100 重量部に対して 0.001~3 重量部の懸濁安定剤を含有する水性媒体中に、上記モノマーを分散させ、(2) 該水性媒体 100 重量部に対して 0.001~5 重量部の油性有機過酸化物を、一般式



(式中の R_1 及び R_2 はメチル基又は tert-ブチル基、 R_2 は水素原子、メチル基又は tert-ブチル基である) で表わされるハロゲン原子を含まない水溶性炭化水素溶剤で、0.1~75 重量%の濃度に希釈した重合開始剤溶液を用い、(3) 懸濁重合を 45~70℃の温度で行うことを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法。

【請求項 2】 一般式



(式中の R は炭素数 1~3 の炭化水素基、又は炭素数 6 以下の、飽和若しくは不飽和のフルオロ炭化水素基若しくはクロロフルオロ炭化水素基、 n は 1 又は 2 である) で表わされるヨウ素化合物を、さらに、水性媒体 100 重量部に対して 0.005~5 重量部の割合で水性媒体に分散させて行う請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 含フッ素エラストマーが、モノマー単位 (A)、(B) 及び (C) の全重量に対してそれぞれ、(A) フッ化ビニリデン単位と (B) ヘキサフルオロプロピレン単位の合計 65~100 重量%、及び (C) テトラフルオロエチレン単位 35~0 重量%から成り、かつ (A) フッ化ビニリデン単位と (B) ヘキサフルオロプロピレン単位との重量比が 40:60 ないし 80:20 の範囲にある請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 含フッ素エラストマーが、モノマー単位 (A)、(B) 及び (C) の全重量に対してそれぞれ、(A) フッ化ビニリデン単位と (B) ヘキサフルオロプロピレン単位の合計 65~100 重量%、及び (C) テトラフルオロエチレン単位 35~0 重量%から成り、かつ (A) フッ化ビニリデン単位と (B) ヘキサフルオロプロピレン単位との重量比が 40:60 ないし 80:20 の範囲にある請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 5】 含フッ素エラストマーが、(A) フッ化ビニリデン単位 10~85 モル%、(C) テトラフルオロエチレン単位 3~80 モル%及び (D) パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル単位 2~50 モル%から成る請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 6】 含フッ素エラストマーが、(A) フッ化ビニリデン単位 10~85 モル%、(C) テトラフルオロエチレン単位 3~80 モル%及び (D) パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル単位 2~50 モル

%から成る請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 7】 油性有機過酸化物が、ジアルキルパーオキシジカーボネートである請求項 1、3 又は 5 記載の製造方法。

【請求項 8】 ジアルキルパーオキシジカーボネートがジイソプロピルパーオキシジカーボネートである請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 9】 油性有機過酸化物が、ジアルキルパーオキシジカーボネートである請求項 2、4 又は 6 記載の製造方法。

【請求項 10】 ジアルキルパーオキシジカーボネートがジイソプロピルパーオキシジカーボネートである請求項 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 水溶性炭化水素溶剤が、一般式 R_1-OH

(式中の R_1 はメチル基又は tert-ブチル基である) で表わされる化合物である請求項 1、3、5 又は 7 記載の製造方法。

【請求項 12】 水溶性炭化水素溶剤が、一般式 R_1-OH

(式中の R_1 はメチル基又は tert-ブチル基である) で表わされる化合物である請求項 2、4、6 又は 9 記載の製造方法。

【請求項 13】 水溶性炭化水素溶剤が、メチルアルコールである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 14】 水溶性炭化水素溶剤が、tert-ブチルアルコールである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 15】 水溶性炭化水素溶剤が、一般式 $R_1-COO-R_2$

(式中の R_1 はメチル基又は tert-ブチル基、 R_2 は水素原子、メチル基又は tert-ブチル基である) で表わされる化合物である請求項 1、3、5 又は 7 記載の製造方法。

【請求項 16】 水溶性炭化水素溶剤が、一般式 $R_1-COO-R_2$

(式中の R_1 はメチル基又は tert-ブチル基、 R_2 は水素原子、メチル基又は tert-ブチル基である) で表わされる化合物である請求項 2、4、6 又は 9 記載の製造方法。

【請求項 17】 水溶性炭化水素溶剤が、酢酸メチルである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 18】 水溶性炭化水素溶剤が、酢酸 tert-ブチルである請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 19】 水溶性炭化水素溶剤が、一般式 R_1-CO-R_2

(式中の R_1 及び R_2 はメチル基又は tert-ブチル基である) で表わされる化合物である請求項 1、3、5 又は 7 記載の製造方法。

【請求項 20】 水溶性炭化水素溶剤が、一般式 R_1-CO-R_2

(式中のR₁及びR₂はメチル基又はtert-ブチル基である)で表わされる化合物である請求項2、4、6又は9記載の製造方法。

【請求項21】 懸濁重合を50～60℃の温度で行う請求項1、3、5、7、11、15又は19記載の製造方法。

【請求項22】 懸濁重合を50～60℃の温度で行う請求項2、4、6、9、12、16又は20記載の製造方法。

【請求項23】 ヨウ素化合物が、一般式
R'・I_m

(式中のR'は炭素数1～3の炭化水素基、mは1又は2である)で表わされる化合物である請求項2、4、6、9、12、16、20又は22記載の製造方法。

【請求項24】 ヨウ素化合物が、ジヨードメタンである請求項23記載の製造方法。

【請求項25】 含フッ素エラストマーが、(A)フッ化ビニリデン単位及び(B)ヘキサフルオロプロピレン単位から成り、かつ(A)フッ化ビニリデン単位と

(B)ヘキサフルオロプロピレン単位との含有割合が重量比で55:45ないし75:25であるものであって、油溶性有機過酸化物がジイソプロピルパーオキシジカーボネート、水溶性炭化水素溶剤が酢酸メチル、懸濁重合温度が50～60℃である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項26】 含フッ素エラストマーが、(A)フッ化ビニリデン単位、(B)ヘキサフルオロプロピレン単位及び(C)テトラフルオロエチレン単位から成り、かつ(A)フッ化ビニリデン単位と(B)ヘキサフルオロプロピレン単位の合計と(C)テトラフルオロエチレン単位との含有割合が重量比で65:35ないし99:1であるとともに、(A)フッ化ビニリデン単位と(B)ヘキサフルオロプロピレン単位との含有割合が重量比で45:55ないし70:30であるものであって、油溶性有機過酸化物がジイソプロピルパーオキシジカーボネート、水溶性炭化水素溶剤が酢酸メチル、懸濁重合温度が50～60℃である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項27】 含フッ素エラストマーが、(A)フッ化ビニリデン単位、(B)ヘキサフルオロプロピレン単位及び(C)テトラフルオロエチレン単位から成り、かつ(A)フッ化ビニリデン単位と(B)ヘキサフルオロプロピレン単位の合計と(C)テトラフルオロエチレン単位との含有割合が重量比で65:35ないし99:1であるとともに、(A)フッ化ビニリデン単位と(B)ヘキサフルオロプロピレン単位との含有割合が重量比で45:55ないし70:30であるものであって、油溶性有機過酸化物がジイソプロピルパーオキシジカーボネート、水溶性炭化水素溶剤が酢酸tert-ブチル、懸濁重合温度が50～60℃である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項28】 含フッ素エラストマーが、(A)フッ化ビニリデン単位、(B)ヘキサフルオロプロピレン単位及び(C)テトラフルオロエチレン単位から成り、かつ(A)フッ化ビニリデン単位と(B)ヘキサフルオロプロピレン単位の合計と(C)テトラフルオロエチレン単位との含有割合が重量比で65:35ないし99:1であるとともに、(A)フッ化ビニリデン単位と(B)ヘキサフルオロプロピレン単位との含有割合が重量比で45:55ないし70:30であるものであって、油溶性有機過酸化物がジイソプロピルパーオキシジカーボネート、水溶性炭化水素溶剤が酢酸メチル、ヨウ素化合物がジヨードメタン、懸濁重合温度が50～60℃である請求項2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は含フッ素エラストマーの新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、その加硫物が、耐熱性、耐油性、耐薬品性などに優れ、また従来広く用いられている乳化重合法による含フッ素エラストマーと比較して、同一分子量でムーニー粘度が低いゴム状弾性体であり、圧縮永久歪みが小さく、金型離型性が良く、金型汚れが少ない、などの特長を有する、含フッ素エラストマーを、水性媒体中での懸濁重合により、従来使用されていたオゾン層を破壊するフロン系溶剤を一切使用することなく、安全に効率よく製造しうる上に、モノマーや溶剤を容易に回収しうる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】耐熱性、耐油性、耐薬品性などに優れる含フッ素エラストマーは、苛酷な条件下で使用される容器、シール材やホースなどとして産業界に広く利用されている。工業上有用な含フッ素エラストマーとしては、フッ化ビニリデン(以下、VdFという)単位とヘキサフルオロプロピレン(以下、HFPという)単位からなる二元系、及びVdF単位とHFP単位とテトラフルオロエチレン(以下、TFEという)単位とからなる三元系含フッ素エラストマーなどが挙げられる。

【0003】このような含フッ素エラストマーの製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法が知られている。特に懸濁重合法は、モノマーあるいはモノマーを溶解した有機溶媒を懸濁安定剤により水中に分散させ、油溶性有機過酸化物を用いて重合する方法で、後処理が簡単で熱安定性、加工性、機械物性などに優れる含フッ素エラストマーが得られるため、工業的に好ましい方法である(米国特許第3,801,552号明細書、米国特許第4,985,520号明細書)。

【0004】しかしながら、懸濁重合法は、重合媒体としてトリクロロトリフルオロエタンなどのハロゲン化炭化水素を使用しており、このものは含フッ素エラストマーやモノマーとの親和性が高いため、ポリマー粒子中に

原料モノマーとともに溶け込み、重合後に例えばトリクロロトリフルオロエタンやモノマーを回収するのが困難である。加えて、クロロフルオロカーボンなどのハロゲン化炭化水素はオゾン層を破壊する原因の物質の1つとされ、国際的にその使用を全廃する方向に進んでいる。

【0005】また、高分子量の含フッ素エラストマーを得るには、重合において連鎖移動反応性が小さいフロンのR-113 ($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$)、R-141b (CH_3CFCl_2)などのハロゲン化炭化水素が最適であり、一方炭化水素系溶剤は、一般に連鎖移動反応性が大きい。そのためか、後者を用いて高分子量の含フッ素エラストマーを得るということは、全く考えられていなかった。

【0006】また、ハロゲン化炭化水素を全く使用せず、油性有機過酸化物を添加して懸濁重合を行う方法も提案されている(特開平3-207701号公報、特開平3-247608号公報)。しかしながら、この方法は、油性有機過酸化物が希釈剤で希釈されていないため、その輸送などの取扱い時の安全性に問題があり、実用的ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような事情のもとで、従来の含フッ素エラストマーの懸濁重合法による製造方法が有する欠点を克服し、その加硫物が耐熱性、耐油性、耐薬品性などに優れ、また従来広く用いられている乳化重合法による含フッ素エラストマーと比較して、同一分子量でムーニー粘度が低いゴム状弾性体であり、圧縮永久歪みが小さく、金型離型性が良く、金型汚れが少ない、などの特長を有する、含フッ素エラストマーを、水性媒体中での懸濁重合により、従来使用されていたオゾン層を破壊するフロン系溶剤を一切使用することなく、安全に効率よく製造しうる上に、モノマーや溶剤を容易に回収しうる方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、フッ化ビニリデン単位とこれと共重合可能な含フッ素モノマーから成る含フッ素エラストマーを懸濁重合法で製造するに際し、ハロゲン原子を含まない特定の水性炭化水素溶媒で希釈した油性有機過酸化物を用い、重合温度45～70℃で懸濁重合することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、フッ化ビニリデン単位とこれと共重合可能な少なくとも1種類の他の含フッ素モノマー単位から成る含フッ素エラストマーを懸濁重合法で製造するに際し、(1)水性媒体100重量部に対して0.001～3重量部の懸濁安定剤を含有する水性媒体中に、上記モノマーを分散させ、(2)該水性媒

体100重量部に対して0.001～5重量部の油性有機過酸化物を、一般式

R_1-OH 、 $\text{R}_2-\text{COO}-\text{R}_1$ 又は $\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$

(式中の R_1 及び R_2 はメチル基又はtert-ブチル基、 R_2 は水素原子、メチル基又はtert-ブチル基である)で表わされるハロゲン原子を含まない水性炭化水素溶剤で、0.1～75重量%の濃度に希釈した重合開始剤溶液を用い、(3)懸濁重合を45～70℃の温度で行うことを特徴とする含フッ素エラストマーの製造方法、及び場合により、一般式

$\text{R} \cdot \text{I}$

(式中のRは、炭素数1～3の炭化水素基、又は炭素数6以下の、飽和又は不飽和のフルオロ炭化水素基若しくはクロロフルオロ炭化水素基、nは1又は2である)で表わされるヨウ素化合物を、水性媒体100重量部に対して0.005～5重量部の割合で水性媒体に分散させて行う上記方法を提供するものである。

【0010】本発明で用いられるVdFと共重合可能な含フッ素モノマーとしては、例えばHFP、TFE、パーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル(以下、PFAVEと略す)などが包含され、このPFAVEとしては、例えばパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテルなどを挙げることができる。

【0011】本発明の最も有用な実施態様で得られるVdF単位とHFP単位とから成る二元系含フッ素エラストマー、及びVdF単位とHFP単位とTFE単位とから成る三元系含フッ素エラストマーにおいては、VdF単位とHFP単位との含有割合は、通常重量比40:60ないし80:20の範囲であり、好ましい含有割合は、二元系含フッ素エラストマーにおいては重量比55:45ないし75:25の範囲であり、三元系含フッ素エラストマーにおいては重量比45:55ないし70:30の範囲である。また、前記三元系含フッ素エラストマーは、TFE単位の含有量が1～35重量%、好ましくは5～25重量%の範囲である。

【0012】さらに、PFAVEを含む含フッ素エラストマーとしては、例えばVdF単位含有量10～85モル%、TFE単位含有量3～80モル%及びPFAVE単位含有量2～50モル%から成るものが好ましい。

【0013】このような割合で単量体単位を含む含フッ素エラストマーは、エラストマーとして有効なゴム状弾性を示し、一方それぞれの単量体単位の割合が前記範囲を逸脱するものは、樹脂としての性質を有するようになり、本発明の目的上好ましくない。

【0014】本発明方法においては、(1)水性媒体100重量部に対して0.001～3重量部の懸濁安定剤を含有する水性媒体中に、所定組成の混合モノマー(初期仕込みモノマー)、及び場合により、一般式(I)

R・I_n

(I)

(式中のR及びnは前記と同じ意味をもつ)で表わされるヨウ素化合物を、水性媒体100重量部に対して0.005~5重量部の割合で機械的にかきまぜながら分散させるとともに、(2)液温を45~70℃程度、好ましくは50~60℃に保ちながら、(3)水性媒体100重量部に対して0.001~5重量部の油溶性有機過酸化物を、一般式

$$R_1-OH, R_1-COO-R_2 \text{ 又は } R_1-CO-R_2$$

(式中のR₁、R₂及びR₃は前記と同じ意味をもつ)で表わされるハロゲン原子を含まない水溶性炭化水素溶剤で、0.1~75重量%の濃度に希釈した重合開始剤溶液を用いて懸濁重合を行う。

【0015】重合温度を45~70℃の範囲としたのは、45℃未満では重合速度が遅く、70℃を超えると重合中にポリマーの懸濁粒子が粘着化し、ブロッキングしやすくなり、良好な懸濁状態を保持できないためである。

【0016】本発明における重合反応においては、重合圧力は5~50kg/cm²・G、特に8~30kg/cm²・Gの範囲が好ましい。この場合、初期仕込みモノマー量を調整して設定する重合圧力とし、重合開始後は、重合圧力が一定になるように新たな組成の混合モノマー(追添モノマー)を添加して重合を進行させる。好適重合圧力をこの範囲としたのは、5kg/cm²・G未満では重合系内のモノマー濃度が低すぎて反応速度が遅い上に、分子量が十分に上がらず、50kg/cm²・Gを超えるとモノマーの液化量が増え過ぎ、単に未反応モノマーを増やす結果となるだけで、生産効率の低下を招くためである。

【0017】生成するポリマー量は、追添モノマー量にほぼ等しく、水性媒体100重量部に対して、ポリマー10~300重量部、特に20~250重量部の範囲が好ましい。好適ポリマー生成量をこの範囲としたのは、10重量部未満では生産性が著しく低く、300重量部を超えると固形分濃度が高すぎて攪拌が困難となるためである。

【0018】本発明に使用される油溶性有機過酸化物は、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート(以下、IPPと略す)、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシビバレートなどのパーオキシエステル類、ジプロピオニルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジ(パーフルオロプロピオニル)パーオキシド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキシドなどのジ[パーフルオロ(又はクロロフルオロ)アシル]

パーオキシド類などの中から適宜選ばれ、ジアルキルパーオキシジカーボネートが好ましく、特にIPPが好ましい。これらの油溶性有機過酸化物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよく、その使用量は水性媒体100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部の範囲で選ばれる。

【0019】該油溶性有機過酸化物は、熱や衝撃によって爆発の危険が生じるため、何らかの溶剤で希釈しないと輸送できない。従来、含フッ素エラストマーの懸濁重合法においては、ハロゲン化炭化水素溶剤で希釈した油溶性有機過酸化物が使用されており、炭化水素溶剤で希釈したものを使用すると、重合反応時にラジカルによって溶剤から水素原子を引き抜く反応が起こるため、分子量が上がりにくく重合速度も遅く実用的でないと考えられていた。

【0020】しかしながら、本発明で使用される前記一般式

$$R_1-OH, R_1-COO-R_2 \text{ 又は } R_1-CO-R_2$$

(式中のR₁、R₂及びR₃は前記と同じ意味をもつ)で表わされるハロゲン原子を含まない水溶性炭化水素溶剤で油溶性有機過酸化物を希釈する場合は、低分子量から高分子量までの含フッ素エラストマーを安全に効率よく製造でき、しかもモノマーや溶剤の回収が容易である。本発明の炭化水素溶剤が重合に悪影響を与えないのは、該炭化水素溶剤が比較的連鎖移動反応性が小さく、しかも水溶性であるため水性媒体中に溶解し、重合の場となる原料モノマーと油溶性有機過酸化物から成る油滴中に極微量しか含まれないためと推定される。さらに、溶剤の大部分が水性媒体に溶解しているため、溶剤若しくは原料モノマーを含んだ溶剤が生成ポリマー中に浸透しにくくなり、溶剤や原料モノマーの回収が容易になる。

【0021】本発明において用いられるハロゲン原子を含まない水溶性炭化水素溶剤は、具体的にはメタノール、tert-ブチルアルコール、酢酸メチル、酢酸-tert-ブチル、酢酸メチル、酢酸-tert-ブチル、ビバリン酸メチル、ビバリン酸-tert-ブチル、アセトン、メチル-tert-ブチルケトン、ジ-tert-ブチルケトンである。より好ましい溶剤はメタノール、tert-ブチルアルコール、酢酸メチル、酢酸-tert-ブチルであり、特に酢酸メチル、酢酸-tert-ブチルが好ましい。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

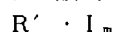
【0022】これらの溶剤は、油溶性有機過酸化物を、0.1~75重量%、好ましくは、1~60重量%に希釈するように用いられる。この濃度が75重量%を超えると有機過酸化物の濃度が高すぎて移送上の安全性に問題が生じやすくなるし、また0.1重量%未満では濃度が低すぎて溶剤量が増えるため回収量が増えて好ましく

ない。

【0023】本発明において、特にパーオキシド加硫可能な含フッ素エラストマーを製造する場合には、含フッ素エラストマーの分子中に、架橋点となる結合ヨウ素原子を導入するため、一般式



(式中のR及びnは前記と同じ意味をもつ)、好ましくは一般式



(式中のR'は炭素数1～3の炭化水素基、mは1又は2である)で表わされるヨウ素化合物が用いられる。

【0024】この一般式(1)において、Rは炭素数3以下の炭化水素基、又は炭素数6以下の、飽和若しくは不飽和のフルオロ炭化水素基若しくはクロロフルオロ炭化水素基であり、かつnは1又は2であることが必要である。Rの結合手であるnを1又は2としたのは、nが3のものでは生成した含フッ素エラストマーは三次元構造となって加工性が劣るためである。このようなヨウ素化合物としては、重合条件下に分解したり、効果を失わないものの中から選ばれ、例えばモノヨードメタン、ジヨードメタン、1-ヨードエタン、1,2-ジヨードエタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、1,3-ジヨード-n-プロパン、2-ヨードパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロ-n-ブタン、1,6-ジヨードパーフルオロ-n-ヘキサン、1,5-ジヨード-2,4-ジクロロパーフルオロ-n-ペンタンなどが挙げられる。これらの中でジヨードメタンが重合反応性、加硫反応性、入手の容易さなどから最も好ましい。これらのヨウ素化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】前記一般式(1)で表わされるヨウ素化合物の存在下、VdFとこれと共重合可能な含フッ素オレフィンとを共重合させる場合、このヨウ素化合物中の炭素-ヨウ素結合がラジカルに対して活性なため、通常のテロメリゼーション反応が進行して、ポリマー末端にヨウ素が導入されるものと考えられる。このヨウ素化合物は、水性媒体100重量部に対して、0.005～5重量部、好ましくは0.05～3重量部の割合で用いられる。

【0026】本発明において用いられる懸濁安定剤としては、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ベントナイト、タルク、けいそう土などが挙げられ、メチルセルロースが好適である。これらの懸濁安定剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、その使用量は、通常水性媒体100重量部に対して0.001～3重量部、好ましくは0.01～1重量部の範囲で選ばれる。

【0027】本発明における重合時間は、通常含フッ素エラストマーの製造と同様の、3～50時間程度である。含フッ素エラストマーの生成量は、ほぼ追添モノマ

ー量に等しくし、追添モノマー組成は含フッ素エラストマーの組成とほぼ同じになるようにする。

【0028】初期仕込みモノマー組成及び追添モノマー組成はガスクロマトグラフにより測定し、含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は該エラストマーをアセトンに溶解し、 ^{19}F -NMRで測定することで決定される。

【0029】本発明により得られる含フッ素エラストマーは、通常加硫成形して用いられる。

【0030】次に、含フッ素エラストマーの加硫法について説明する。加硫法としては、ポリオール化合物及びポリアミン化合物による加硫法を用いることができる。特にポリオール化合物により加硫した場合は、耐圧縮永久歪み性をより一層改善できるので有利である。また、ヨウ素化合物を用いて製造された含フッ素エラストマーは、ポリオール化合物、ポリアミン化合物などでも加硫可能であるが、特に有機過酸化物を用いるパーオキシド加硫が可能となり、酸やアルカリなどの薬品に対する耐久性が著しく向上する。

【0031】ポリオール化合物を用いた加硫法の例について説明する。本発明の含フッ素エラストマーに、

(a) ポリヒドロキシ芳香族化合物、(b) 加硫促進剤、(c) 二価の金属水酸化物及び／又は二価の金属酸化物、及び必要に応じて他の配合剤を、ロール又はバンパリーミキサーで混練り後、金型に入れ加圧して1次加硫(プレス加硫)し、次いで2次加硫する。一般に1次加硫の条件は温度100～200℃、加硫時間10～180分、圧力20～100kg/cm²の範囲から選ばれ、2次加硫の条件は温度150～300℃、加硫時間0～30時間の範囲から選ばれる。また、場合によっては2次加硫を省略することもできる。

【0032】(a)成分のポリヒドロキシ芳香族化合物としては、例えばビスフェノールAF、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ジヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキノン、4,4'-チオジフェノール及びそれらの金属塩などが挙げられ、特に好ましいのはビスフェノールAFである。その配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.6～5重量部である。(a)成分の配合割合をこの範囲としたのは、0.1重量部未満では加硫成形体を得られず、10重量部を超えるとエラストマー弾性が無くなるためである。また、これらのポリヒドロキシ芳香族化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】(b)成分の加硫促進剤としては、ホスホニウム塩、アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩、アミノホスフィン誘導体などが用いられ、例えば、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、メチルトリフェニルホスホニウムメチルメタンホスホネート、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチ

ルアンモニウムブロミド、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセノニウムクロリド、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリドなどが挙げられ、特にベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセノニウムクロリド、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリドが好ましい。その配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部である。(b)成分の配合割合をこの範囲としたのは、0.05重量部未満では加硫速度が極端に遅くなり、また2重量部を超えると耐圧縮永久歪み性が大幅に悪化するためである。また、これらの加硫促進剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】(c)成分の二価の金属水酸化物及び／又は二価の金属酸化物としては、例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物や水酸化物が挙げられ、特にマグネシウムやカルシウムの酸化物や水酸化物が好ましい。その配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常1~30重量部、好ましくは2~20重量部の範囲である。(c)成分の配合割合をこの範囲としたのは、1重量部未満では加硫が十分に進まず、30重量部を超えると耐圧縮永久歪み性が悪化するためである。また、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】本発明においては、さらに、必要に応じ、他の適当な添加成分、例えばカーボンブラック、オースチンブラック、グラファイト、シリカ、クレイ、ケイソウ土、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、フッ化カルシウム、硫酸バリウムなどの充填剤、スルホン化合物、リン酸エステル、脂肪アミン、高級脂肪酸エステル、脂肪酸カルシウム、脂肪酸アミド、低分子量ポリエチレン、シリコーンオイル、シリコーングリース、ステアリン酸、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛などの加工助剤、チタンホワイト、ベンガラなどの着色剤などを配合することができる。

【0036】充填剤の配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、0.1~100重量部の範囲が好ましく、特に好ましい範囲は1~60重量部である。充填剤の配合割合をこの範囲としたのは、0.1重量部未満では配合する効果がなく、100重量部を超えるとエラストマー弾性が無くなるためである。加工助剤の配合割合は、通常含フッ素エラストマー100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、特に好ましいのは5重量部以下である。加工助剤の配合割合がこの範囲を超えると耐熱性に悪影響を及ぼす。着色剤の配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、好ま

しく50重量部以下が好ましく、特に好ましい範囲は30重量部以下である。着色剤の配合割合をこの範囲としたのは、50重量部を超えると耐圧縮永久歪み性が悪化するためである。

【0037】ポリアミン化合物による加硫は、例えば、ダイヤフラムのように、耐圧縮永久歪み性よりもむしろ伸びが要求される用途に好ましく用いられる。その加硫条件は、前記のポリオール化合物による加硫方法の場合の条件をそのまま適用することができる。

【0038】ポリアミン加硫を行う場合は、前記の

(a)ポリヒドロキシ芳香族化合物、(b)加硫促進剤の代わりに、(d)ポリアミン化合物、例えばヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、エチレンジアミンカルバメート、N,N-ジシナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ビス(アミノシクロヘキシル)メタンカルバメートなどが好ましく用いられる。その配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。(d)成分の配合割合をこの範囲としたのは、0.1重量部未満では加硫成形体を得られず、10重量部を超えるとエラストマー弾性が無くなるためである。また、これらのポリアミン化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0039】次に、パーオキシド加硫法の例について説明する。本発明の含フッ素エラストマーに、(e)有機過酸化物、(f)多官能性不飽和化合物、及び必要に応じて前述の(c)二価の金属水酸化物及び／又は二価の金属酸化物や前述の他の添加成分を、ロール又はバンバリミキサーで混練り後、金型に入れ加圧して1次加硫(プレス加硫)し、次いで2次加硫する。一般に1次加硫の条件は、温度100~200℃、加硫時間5~30分、圧力20~300kg/cm²の範囲から選ばれ、2次加硫の条件は、通常温度100~200℃、加硫時間0~30時間の範囲から選ばれる。また、場合によっては2次加硫を省略することもできる。

【0040】(e)成分の有機過酸化物としては、加硫条件下でパーオキシラジカルを発生するものが用いられ、例えば1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレラート、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、α,α'-ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパー

オキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げられ、特に好ましい(e)成分は2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、 α 、 α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼンである。その配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.05~5重量部であり、好ましい範囲は0.1~3重量部である。(e)成分の配合割合をこの範囲としたのは、0.05重量部未満では十分な加硫速度が得られずに金型離型性が悪くなり、5重量部を超えると耐圧縮永久歪み性が大幅に悪化するためである。また、有機過酸化物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】(f)成分の多官能性不飽和化合物としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N、N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N、N-ジアリルアクリルアミドなどが挙げられ、特に好ましいのはトリアリルイソシアヌレートである。その配合割合は、含フッ素エラストマー100重量部に対して、通常0.1~10重量部であり、好ましい範囲は0.2~6重量部である。(f)成分の配合割合をこの範囲としたのは、0.1重量部未満では十分な架橋密度が得られず、10重量部を超えると成形時に(f)成分がエラストマー表面にブリードし、成形不良の原因になるためである。また、多官能性不飽和化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0042】

【発明の効果】本発明方法によると、(1)溶剤としてオゾン層を破壊するフロン系溶剤を一切使用せずに安全に効率良く重合反応を行うことができる、(2)フルオロオレフィンに対する連鎖移動性の小さい溶剤を用いるので、耐熱性、耐油性、耐薬品性に優れ、また圧縮永久歪みが小さく、金型離型性が良く、金型汚れが少ない、などの長を有する含フッ素エラストマーを容易に得ることができる、(3)未反応モノマーや溶剤の回収が容易となるなどの効果が発揮される。

【0043】本発明方法により得られた含フッ素エラストマーは、ロール成型時のミル収縮が小さい。さらに、この含フッ素エラストマーの加硫物は、100%引張応力が小さく、硬さが低くて伸びがあり、さらに圧縮永久歪みも小さいので、弾性体として種々の分野に利用され

る。

【0044】例えば加熱定着ロール、制御バルブ、ダイアフラム、あるいはO-リング、V-パッキン、U-パッキン、Y-パッキン、D-リング、3角リング、T-リング、X-リングなどの成型パッキン、さらにはガスケット、ゴム弁座、バタフライバルブ、ステムバルブ、オイルシール、耐SF₆級エンジンオイル用成形体、耐SG級エンジンオイル用成形体、燃料ホース、フィルターホース、インタンクホース、熱収縮チューブ、湿式摩擦材、電線被覆、圧電材、排煙ダクトの蛇腹状ジョイントなどの分野へ使用することができる。

【0045】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、含フッ素エラストマーの各物性は次に示す方法により求めた。

【0046】(1)極限粘度 $[\eta]$:含フッ素エラストマーをメチルエチルケトンに溶解して0.1g/100mlの濃度とし、毛細管粘度計を用いて35℃で測定した。

【0047】(2)分子量分布測定:次の条件でMn、Mwを測定した。

液体クロマトグラフ : HLC-8020 [東ソー(株)製]

カラム : KF-80M(2本)+KF-800P(プレカラム) [昭和電工(株)製]

インテグレーター : AS-8010 [東ソー(株)製]

展開溶剤 : テトラヒドロフラン 濃度0.1重量%

温度 : 35℃

分子量検量線用標準ポリマー : 単分散ポリスチレン各種 [東ソー(株)製] [Mw/Mn~1.2(max)]

【0048】(3)ムーニー粘度:JIS-K6300に準じて、L形ローターを使用し、温度121℃、予熱時間1分、ローターの作動時間10分の条件で、上島製作所製VR-103STを用いて測定した。

【0049】(4)加硫物の硬さ:JIS-Aに準じて求めた。

(5)加硫物の100%引張応力:JIS-K6301に準じて求めた。

(6)加硫物の引張強さ:JIS-K6301に準じて求めた。

(7)加硫物の伸び:JIS-K6301に準じて求めた。

【0050】(8)加硫物の圧縮永久歪:JIS-B2401に規定された運動用OリングのP-24を使用し、温度200℃、72時間の条件で、JIS-K6301に準じて測定した。

【0051】実施例1

電磁誘導式攪拌機を備えた内容積15リットルのオートクレープを窒素ガスで十分に置換し、減圧と窒素充填を3回繰り返して窒素置換したのち、減圧状態にし、脱酸素した純水4760gに懸濁安定剤としてのメチルセルロース（粘度50cp）3.6gを溶解させた溶液を仕込み、600rpmでかき混ぜながら温度50℃に保持した。次いでVdF 29.5重量%、HFP 64.5重量%及びTFE 6.0重量%から成る混合モノマーを初期仕込みモノマーとして、圧力26.5kg/cm²・Gとなるまで仕込んだ。次に、油溶性有機過酸化物のIPP 4.3gを酢酸メチル50.6gに溶解させた重合開始剤溶液を圧入して重合を開始させた。重合反応が進行して圧力が25.5kg/cm²・Gまで低下したら、VdF 52.7重量%、HFP 25.5重量%及びTFE 21.8重量%から成る混合モノマーを追添モノマーとして追添し、再び圧力を26.5kg/cm²・Gに戻した。このような操作を繰り返し6時間重合反応を行った。重合反応終了後、残存する混合モノマーを排気し、得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、固形分を十分に水洗したのち、100℃で真空乾燥して約6kgのエラストマーを得た。得られた含フッ素エラストマーのモノマー組成比を¹⁹F-NMRにより分析したところ、VdF単位54.6重量%、HFP単位25.1重量%及びTFE単位20.3重量%であった。また、この含フッ素エラストマーの $[\eta]$ は258ml/g、ムーニー粘度ML₁₊₁（121℃）は120であった。エラストマー特性を表1に示す。

【0052】該含フッ素エラストマー100重量部を開放型練りロールに巻付け、CANCARB社製メディアムサーマル（“MT”）カーボン「サーマックスN-990」20重量部、近江化学工業（株）製水酸化カルシウム「カルビット」6重量部、協和化学工業（株）製高活性酸化マグネシウム「キョーワマグ150」3重量部、ビスフェノールAF 2重量部、ビス（ベンジルジフェニルホスフィン）イミニウムクロリド0.3重量部を練り込み、そのまま一夜放置して熟成させた。その後、再練りを行ってから金型に入れ、温度177℃でプレス加硫を30分間行い、厚さ2mmのシートとオーリングに成形した。次いで金型から取り出し、温度232℃の空気循環式炉内で24時間加熱して二次加硫を完結させ、各種試験を行った。加硫物の特性を表1に示す。

【0053】比較例1

電磁誘導式攪拌機を備えた内容積15リットルのオートクレープを窒素ガスで十分に置換し、減圧と窒素充填を3回繰り返して窒素置換したのち、減圧状態にし、脱酸素した純水4640gにメチルセルロース（粘度50cp）4.64gを溶解させた溶液を仕込み、600rpmでかき混ぜながら温度50℃に保持した。次いでVdF 28.9重量%、HFP 65.2重量%及びTFE

E 5.9重量%から成る混合モノマーを初期仕込みモノマーとして、圧力20kg/cm²・Gとなるまで仕込んだ。次に、油溶性有機過酸化物のIPP 8.6gをフロンR-141b（CH₂ClCFCl₂）85.4gに溶解させた重合開始剤溶液を圧入して重合を開始させた。重合反応が進行して圧力が19.5kg/cm²・Gまで低下したら、VdF 52.7重量%、HFP 25.5重量%及びTFE 21.8重量%から成る混合モノマーを追添モノマーとして追添し、再び圧力を20kg/cm²・Gに戻した。このような操作を繰り返し、5時間重合反応を行った。重合反応終了後残存する混合モノマーを排気し、得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、固形分を十分に水洗したのち、100℃で真空乾燥して約4.5kgのエラストマーを得た。得られた含フッ素エラストマーのモノマー組成比を¹⁹F-NMRにより分析したところ、VdF単位52.6重量%、HFP単位26.5重量%及びTFE単位20.9重量%であった。この含フッ素エラストマーの $[\eta]$ は257ml/g、ムーニー粘度ML₁₊₁（121℃）は120であった。エラストマー特性を表1に示す。該含フッ素エラストマーを実施例1と同様にして加硫物とし、各種試験を行った。その結果を表1に示す。その結果実施例1と同様なエラストマー特性及び加硫物の特性のものが得られたが、使用した重合開始剤の溶媒R-141bはオゾン破壊性があり、環境上良くない。

【0054】実施例2

電磁誘導式攪はん機を備えた内容積1リットルのオートクレープを窒素ガスで十分に置換し、減圧と窒素充填を3回繰り返して窒素置換したのち、減圧状態にし、脱酸素した純水360gにメチルセルロース（粘度50cp）0.3gを溶解させた溶液を仕込み、600rpmでかき混ぜながら温度50℃に保持した。次いでVdF 29.9重量%及びHFP 70.1重量%から成る混合モノマーを初期仕込みモノマーとして、圧力13kg/cm²・Gとなるまで仕込んだ。次に、IPP 1.8gを酢酸メチル4.0gに溶解させた重合開始剤溶液を圧入して重合を開始させた。重合反応が進行して圧力が12kg/cm²・Gまで低下したら、VdF 63.1重量%、HFP 36.9重量%から成る混合モノマーを追添モノマーとして追添し、再び圧力を13kg/cm²・Gに戻した。このような操作を繰り返し、約13時間重合反応を行った。重合反応終了後、残存する混合モノマーを排気し、得られた懸濁液をろ過し、固形分を十分に水洗したのち、100℃で真空乾燥して約300gのエラストマーを得た。得られた含フッ素エラストマーのモノマー組成比を¹⁹F-NMRにより分析したところ、VdF単位65.3重量%及びHFP単位34.7重量%であり、その $[\eta]$ は90ml/gであった。

【0055】実施例3

17

酢酸メチル 4.0 g に代えて酢酸-tert-ブチル 3.7 g を用い、重合時間を約 14 時間に変えた以外は実施例 2 と同様に実施した。得られた含フッ素エラストマーの収量は約 340 g、モノマー組成比は VdF 単位 63.2 重量% 及び HFP 単位 36.8 重量% であり、その $[\eta]$ は 92 ml/g であった。

【0056】比較例 2

酢酸メチル 4.0 g に代えてパークロルエチレン 5.7 g を用いた以外は実施例 2 と同様に実施した。得られた含フッ素エラストマーの収量は約 3 g、モノマー組成比は VdF 単位 63.5 重量% 及び HFP 単位 36.5 重量% であり、その $[\eta]$ は 10 ml/g であった。実施例 2、3 に比べて収量は極めて少量であり、粘度 $[\eta]$ も極めて低かった。

【0057】比較例 3

表 2 に示す条件で比較例 1 と同様に行った。得られたエラストマーの特性を表 2 に示す。溶剤として使用したフロン R-225 cb はオゾン破壊性があり、環境上良くない。

【0058】実施例 4

電磁誘導式攪拌機を備えた内容積 15 リットルのオートクレーブを窒素ガスで十分に置換し、減圧と窒素充填を 3 回繰り返して窒素置換したのち、減圧状態にし、脱酸素した純水 5.4 kg にメチルセルローズ（粘度 50 cP）4.1 g を溶解させた溶液を仕込み、600 rpm でかき混ぜながら温度 50 °C に保持した。次いで VdF 15.6 重量%、HFP 78.2 重量% 及び TFE 6.2 重量% から成る混合モノマーを初期仕込みモノマーとして、圧力 24 kg/cm²・G となるまで仕込んだ。次に、ジヨードメタン 27.7 g を圧入し、さらに IPP 4.3 g を酢酸メチル 50.6 g に溶解させた重合開始剤溶液を圧入して重合を開始させた。重合反応が進行して圧力が 23 kg/cm²・G まで低下したら、VdF 47.7 重量%、HFP 31.4 重量% 及び TFE 20.9 重量% から成る混合モノマーを追添モノマーとして追添し、再び圧力を 24 kg/cm²・G に戻した。このような操作を繰り返し、14.5 時間重合反応を行った。重合反応終了後、残存する混合モノマーを排気し、得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、固形分を十分に水洗したのち、100 °C で真空乾燥して約 5 kg のエラストマーを得た。以上の重合条件及びエラストマー収量を表 3 に示す。得られた含フッ素エラストマーのモノマー組成比を ¹⁹F-NMR により分析したところ、VdF 単位 46.3 重量%、HFP 単位 32.5 重量% 及び TFE 単位 21.2 重量% であった。この含フッ素エラストマーは $[\eta]$ が 50 ml/g、ムーニー粘度 ML₁₊₁₀ (121 °C) が 7 であった。エラストマー特性を表 1 に示す。

【0059】該含フッ素エラストマー 100 重量部を開放型練りロールに巻付け、CANCARB 社製メディア

18

ムサーマル（“MT”）カーボン「サーマックス N-990」20 重量部、協和化学工業（株）製高活性酸化マグネシウム「キョーワマグ 150」3 重量部を練り込んだ。次いで、日本化成（株）製トリアリルイソシアヌレート「TAIC」4 重量部、日本油脂（株）製 2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン「パーヘキサ 25B-40（パーオキシド含量は 40 重量%）」3.75 重量部を練り込み、そのまま一夜放置して熟成させた。その後、再練りを行ってから金型に入れ、温度 160 °C でプレス加硫を 10 分間行い、厚さ 2 mm のシートと O-リングに成形した。次いで金型から取り出し、温度 180 °C の空気循環式炉内で 4 時間加熱して二次加硫を完結させ、各種試験を行った。加硫物の特性を表 1 に示す。

【0060】比較例 4

表 3 に示すように、重合開始剤の溶剤を酢酸メチル 50.6 g に代えて R-113 (CCl₂FCClF₂) 86 g とし、重合時間を 13 時間に変えた以外は実施例 4 と同様に行い、約 5 kg のエラストマーを得た。得られたエラストマーのエラストマー特性及び加硫物の特性を表 1 に示す。その結果実施例 4 と同様なエラストマー特性及び加硫物の特性のものが得られたが、溶剤はオゾン破壊性があり、環境上良くない。

【0061】実施例 5

電磁誘導式攪拌機を備えた内容積 10 リットルのオートクレーブを窒素ガスで十分に置換し、減圧と窒素充填を 3 回繰り返して窒素置換したのち、減圧状態にし、脱酸素した純水 4160 g にメチルセルローズ（粘度 50 cP）4.16 g を溶解させた溶液を仕込み、600 rpm でかき混ぜながら温度 50 °C に保持した。次いで VdF 28.7 重量%、HFP 65.6 重量% 及び TFE 5.7 重量% から成る混合モノマーを初期仕込みモノマーとして、圧力 20 kg/cm²・G となるまで仕込んだ。次に、IPP 10.3 g を酢酸メチル 37.0 g に溶解させた重合開始剤溶液を圧入して重合を開始させた。重合反応が進行して圧力が 19.5 kg/cm²・G まで低下したら、VdF 52.8 重量%、HFP 25.4 重量% 及び TFE 21.8 重量% から成る混合モノマーを追添モノマーとして追添し、再び圧力を 20 kg/cm²・G に戻した。このような操作を繰り返し、4.5 時間重合反応を行った。重合反応終了後、残存する混合モノマーを排気し、得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、固形分を十分に水洗したのち、100 °C で真空乾燥して約 2.5 kg のエラストマーを得た。得られた含フッ素エラストマーのモノマー組成比を ¹⁹F-NMR により分析したところ、VdF 単位 51.7 重量%、HFP 単位 28.0 重量% 及び TFE 単位 20.3 重量% であった。この含フッ素エラストマーは $[\eta]$ が 120 ml/g、数平均分子量 Mn が 11.1 × 10⁴ であった。該含フッ素エラストマーを実施例 1

と同様にして加硫物とし、各種試験を行った。エラストマーの特性を表4、加硫物の特性を表5に示す。

【0062】実施例6～9、比較例5～10

酢酸メチルの代わりに表4に示す溶剤でIPPを希釈した以外は実施例5と同様に行った。エラストマーの特性を表4に示す。さらに、実施例6～9においてはエラストマーを実施例1と同様にして加硫物とし、各種試験を行った。加硫物の特性を表5に示す。

【0063】比較例11

溶剤を全く使用しない以外は実施例5と同様に行った。*10

*エラストマーの特性を表4に示す。さらに、実施例1と同様にして含フッ素エラストマーを加硫物とし、各種試験を行った。加硫物の特性を表5に示す。比較例11の加硫物は、実施例5～9の加硫物の物性に対して遜色はなく、ベンチスケールで少量のIPPしか使用しないため、溶剤で希釈しないIPPを取り扱えるが、工業レベルでは輸送に問題があり、実用的な方法ではない。

【0064】

【表1】

		エラストマー特性					加硫物の特性					重合開始剤溶剤のオゾン破壊係数1)
		組成 VdF単位 HFP単位 TFE単位 (重量%)	[η] (ml/g)	数平均 分子量 Mn (×10 ⁴)	重平均 分子量 Mw (×10 ⁴)	ムーニー 粘度 ML ₁₊₁₀ (121℃)	硬さ (pts)	100% 引張応力 (kgf/cm ²)	引張強さ (kgf/cm ²)	伸び (%)	圧縮 永久ひずみ (%)	
実施例	1	54.6 25.1 20.3	258	25.6	90.2	120	68	43	149	245	9	0
比較例	1	52.6 26.5 20.9	257	28.5	96.7	120	68	45	148	245	9	0.11
実施例	4	46.8 32.5 21.2	50	4.2	8.6	7	73	52	212	300	24	0
比較例	4	47.5 31.4 21.1	50	4.8	9.6	9	73	49	211	305	22	0.8

1) オゾン破壊係数は、UNEP Synthesis Report 1991の値を採用した。

【0065】

【表2】

*【0066】
【表3】

10

20

30

*

重 合 条 件												エラストマー特性	
初期仕込みモノマー組成 VdF HFP (重量%)	追添モノマー組成 VdF HFP (重量%)	重合温度 (℃)	重合圧力 (kg/cm ² ・G)	仕込み純水量 (kg)	メチルセルロース (g)	重合開始剤溶液			重合時間 (h)	エラストマー収量 (g)	[η] (dl/g)	エラストマー組成 VdF単位 HFP単位 (重量%)	ムーニー粘度 ML ₁₊₁₀ (121℃)
						IPP	溶剤	オゾン破壊係数					
30.0	63.1	50	13	5.4	5.4	26	R-22	0.025	13	5100	85	62.9	44
70.0	36.9						5cb4)	85				37.1	
比較例													
3													

- 2) IPP: ジイソプロピルパーオキシジカーボネート
3) オゾン破壊係数は、UNEP Synthesis Report 1991の値を採用した
4) R-225cb: CClF₂CF₃CHClF

		重 合 条 件											エラストマー収量 (kg)
		初期仕込みモノマー組成 VdF HFP TFE (重量%)	追 添 モノマー組成 VdF HFP TFE (重量%)	重合 温度 (℃)	重 合 圧 力 (kg/cm ² ・G)	仕込み 純水量 (kg)	メチル セルロース (g)	ジヨードメタン (g)	IPP 5) (g)	重合開始剤溶液		重合 時間 (h)	
										溶 剤	オゾン 破壊 係 数		
実 施 例	4	15.6 78.2 6.2	47.7 31.4 20.9	50	24	5.4	4.1	27.7	4.3	酢酸 メチル 50.6	0	14.5	約5
比 較 例	4	15.6 78.2 6.2	47.7 31.4 20.9	50	24	5.4	4.1	27.7	4.3	R - 113 7) 86	0.8	13	約5

【0067】

* * 【表4】

	溶 剤			収 量 (kg)	エ ラ ス ト マ ー 特 性		
	種 類	量 (g)	重合開始 割合液濃 度(重量%)		極限粘度 [η] (ml/g)	数平均分子量 Mn	組 成 VdF単位/HFP単位/TFE単位 (重量%)
実施例5	酢酸メチル	37	21.8	約2.5	120	11.1×10^4	51.7/28.0/20.3
実施例6	ギ酸メチル	30	25.6	約2.2	114	8.9×10^4	52.4/27.1/20.5
実施例7	メチルアルコール	16	39.2	約2.5	171	14.0×10^4	52.7/26.8/20.5
実施例8	tert-ブチルアルコール	37	21.8	約3.3	176	14.4×10^4	53.5/25.9/20.6
実施例9	アセトン	29	26.2	約2.0	91	8.1×10^4	52.0/27.6/20.4
比較例5	酢酸エチル	44	19.0	約1.4	54	3.4×10^4	52.4/27.1/20.5
比較例6	エチルアルコール	23	30.9	約1.1	71	5.5×10^4	51.0/27.6/21.4
比較例7	sec-ブチルアルコール	37	21.8	約0.1	23	0.9×10^4	51.1/30.9/18.0
比較例8	メチルエチルケトン	36	22.2	約0.1	36	0.8×10^4	52.6/29.6/17.8
比較例9	メチル・tert-ブチルエーテル	44	19.0	約0.1	21	0.6×10^4	49.4/31.6/19.0
比較例10	ベンゼン	39	20.9	重合しない			
比較例11	なし	-	-	約2.6	192	17.3×10^4	54.1/26.6/19.3

【0068】

* * 【表5】

	溶剤の種類	硬 さ (pts)	100%引張応力 (kgf/cm ²)	引張強さ (kgf/cm ²)	伸 び (%)	圧縮永久ひずみ (%)
実施例5	酢酸メチル	67	39	159	250	13
実施例6	ギ酸メチル	67	38	160	260	13
実施例7	メチルアルコール	68	42	165	245	11
実施例8	tert-ブチルアルコール	68	44	165	245	14
実施例9	アセトン	68	40	149	245	16
比較例11	なし	68	45	167	255	13

フロントページの続き

(72)発明者 橋村 健三
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(72)発明者 笠原 道生
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(72)発明者 池田 幸洋
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内